

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

*Cur
"already
with*

DERWENT-ACC-NO: 1996-339284

DERWENT-WEEK: 199634

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: High water-absorbing resins prodn. - by
dispersing carboxylate-contg. water absorbing resins and
water in organic solvent contg. sucrose fatty acid
ester(s)

PRIORITY-DATA: 1994JP-0331063 (December 7, 1994)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES MAIN-IPC		
JP 08157606 A	June 18, 1996	N/A 007
C08J 003/24		

INT-CL (IPC): C08F008/00, C08J003/24 , C08K005/00 , C08L101/08 ,
C08L101/14

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 08157606A

BASIC-ABSTRACT:

The prodn. of highly water-absorbing resins comprises dispersing (a) highly water absorbing resins contg. carboxylate gp. and 3-50 wt.% of water in (b) organic solvents contg. (1) sucrose fatty acid esters and/or (2) sorbitan fatty acid esters, adding (c) crosslinking agents contg. at least 2 carboxylate-reactive functional gps. or organic solvent liquids contg. the crosslinking agents to the dispersions, mixing them, distilling off the organic solvents from the mixts., heating and crosslinking the residues.

Pref. (1) and/or (2) are added in amts. of 0.001-10 pts. (wt.) per 100 pts. of (a1) water-free highly water absorbing resins; (c) are added in amts. of 0.001-1 pts. per 100 pts. of (a1); (b) are used in amts. of 20-2000 pts. per 100 pts. of (a1).

ADVANTAGE - The resins have good water absorbing power under load and show homogeneous absorption of water.



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08157606 A**(43) Date of publication of application: **18 . 06 . 96**

(51) Int. Cl.

C08J 3/24
C08F 8/00
C08F 8/00
C08K 5/00
C08L101/08
C08L101/14

(21) Application number: **06331063**(22) Date of filing: **07 . 12 . 94**(71) Applicant: **NIPPON SYNTHETIC CHEM IND
CO LTD:THE**(72) Inventor: **AOYAMA HIROSHI
CHIYOUSAKON YOSHINORI****(54) PRODUCTION OF HIGHLY WATER-ABSORBING
RESIN**

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a resin excellent in water absorption force under load and free from production of an undissolved lump of flour by dispersing a specific highly water- absorbing resin into an organic solvent containing a saccharide fatty acid ester, etc., adding a functional group containing cross linking agent thereto, distilling the solvent away and subjecting the resin to crosslinking treatment.

CONSTITUTION: This highly water-absorbing resin is obtained by dispersing a highly water-absorbing resin having 3-50wt.% water content and having a carboxylate group into an organic solvent containing a saccharide fatty acid ester and/or a sorbitan fatty acid ester,

further adding a crosslinking agent containing two or more functional groups capable of reacting with carboxylate or an organic solvent containing the crosslinking agent thereto and mixing these components, distilling the organic solvent away and carrying out crosslinking treatment of the resin by heating. The ester, the crosslinking agent and the organic solvent are each used in amounts of 0.001 10 pts.wt., 0.001 1 pts.wt. and 0.001-1 pts.wt. based on 100 pts.wt. highly water absorbing resin, respectively. A resin comprising a crosslinked substance of polyacrylic acid and a crosslinked polyvinyl alcohol modified material is used as the resin. The saccharide stearic acid ester and sorbitan monostearate are preferably dissolved in cyclohexane or n-hexane.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-157606

(43) 公開日 平成8年(1996)6月18日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 3/24		Z		
C 0 8 F 8/00	MFV			
	MF X			
C 0 8 K 5/00				
C 0 8 L 101/08	K A J			

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-331063

(22) 出願日 平成6年(1994)12月7日

(71) 出願人 000004101

日本合成化学工業株式会社

大阪府大阪市北区野崎町9番6号

(72) 発明者 青山 弘志

大垣市神田町2丁目30番地6号

(72) 発明者 丁左近 吉典

大垣市木戸町957-28

(54) 【発明の名称】 高吸水性樹脂の製造法

(57) 【要約】

【目的】 本発明は荷重下での吸水力に優れ、「ママコ」の生成しない高吸水性樹脂の製造法を提供することを目的とする。

【構成】 含水率が3～50重量%でかつカルボキシレート基を有する高吸水性樹脂を、ショ糖脂肪酸エステルおよび/またはソルビタン脂肪酸エステルを含む有機溶剤中に分散させ、更にカルボキシレート基と反応しうる官能基を2個以上有する架橋剤または該架橋剤含有の有機溶剤溶液を添加して、混合した後有機溶剤を留去して、次いで加熱して架橋処理を行うことを特徴とする高吸水性樹脂の製造法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 含水率が 3～50 重量%でかつカルボキシレート基を有する高吸水性樹脂を、ショ糖脂肪酸エステルおよび／またはソルビタン脂肪酸エステルを含む有機溶剤中に分散させ、更にカルボキシレート基と反応しうる官能基を 2 個以上有する架橋剤または該架橋剤含有の有機溶剤液を添加して混合した後、有機溶剤を留去して、次いで加熱して架橋処理を行うことを特徴とする高吸水性樹脂の製造法。

【請求項 2】 ショ糖脂肪酸エステルおよび／またはソルビタン脂肪酸エステルの添加量が、水を含まない高吸水性樹脂 100 重量部に対して、0.001～10 重量部であることを特徴とする請求項 1 記載の高吸水性樹脂の製造法。

【請求項 3】 架橋剤の添加量が、水を含まない高吸水性樹脂 100 重量部に対して、0.001～1 重量部であることを特徴とする請求項 1 記載の高吸水性樹脂の製造法。

【請求項 4】 有機溶剤の添加量が、水を含まない高吸水性樹脂 100 重量部に対して、20～2000 重量部であることを特徴とする請求項 1 記載の高吸水性樹脂の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、高吸水性樹脂の製造法に関し、更に詳しくは、荷重下での吸水力に優れ、「ママコ」の生成しない高吸水性樹脂の製造法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 高吸水性樹脂は、生理用品において、体液を吸収し漏洩を防止する体液吸収剤として有用であり、そのほか、土壌の保水剤、種子コーティング剤、止水剤、増粘剤、結露防止剤、乾燥剤、調湿剤などの用途に使用されている。しかし、これらの高吸水性樹脂は、吸水時に粒子間が膠着し、均一な吸水が阻害されるといいう、いわゆる「ママコ」が生じて吸水性樹脂全体に水が拡散せずに吸水速度が低下するものや、衛生材料用途で重視される荷重下での吸水力が低いという欠点を有しているものがある。

【0003】 これらの欠点の改良技術として、高吸水性樹脂に多価アルコールやそのオキシアルキレンエーテルを添加する方法（特開昭 58-183754 号公報）、高吸水性樹脂に、無機粉末の存在下で架橋剤及び水を吸収せしめて架橋させる方法（特開昭 60-163956 号公報）、高吸水性樹脂にショ糖脂肪酸エステルを添加し、水の存在下に架橋剤を用いて、架橋させる方法（特開平 3-28203 号公報）、高吸水性樹脂に水及び無機質粉末の存在下、親水性不活性溶剤中で架橋剤を用いて架橋させる方法（特開昭 60-147475 号公報）、予め界面活性剤の存在下で疎水性有機溶剤に分散

させた架橋剤を疎水性有機溶剤に高吸水性樹脂を分散させた懸濁液に添加する方法（特開平 1-207327 号公報）が知られている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、特開昭 58-183754 号公報開示技術では「ママコ」の生成防止にはつながるものの、荷重下での吸水力の低下は避けることができず、又特開昭 60-63956 号公報、特開平 3-28203 号公報及び特開昭 60-147475 号公報開示技術においては、多量の水の存在下で架橋を行っているため、高吸水性樹脂が該水の一部を吸水して、架橋剤の添加効果が十分得られず、その結果、「ママコ」の生成や荷重下での吸水力の低下という欠点を有し、更に特開平 1-207327 号公報開示技術では、荷重下での吸水性の十分な向上効果は得難いという欠点を有しており、水性液体に接した時の「ママコ」の生成が抑制され、かつ荷重下での吸水力に優れた高吸水性樹脂の製造法が望まれているのである。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、含水率が 3～50 重量%でかつカルボキシレート基を有する高吸水性樹脂を、ショ糖脂肪酸エステルおよび／またはソルビタン脂肪酸エステルを含む有機溶剤中に分散させ、更にカルボキシレート基と反応しうる官能基を 2 個以上有する架橋剤または該架橋剤の有機溶剤溶液を添加して、混合した後有機溶剤を留去して、次いで加熱して架橋処理を行うことにより「ママコ」を生成せず、かつ荷重下においても良好な吸水性を有する事を見だし、本発明を完成するに至った。以下に本発明を詳細に記述する。

【0006】 本発明の対象となる高吸水性樹脂としては、分子内においてカルボキシレート基を有するものであれば、特定されないが、具体的にはカルボキシレート基を有すると共に、水中において多量の水を吸収して膨潤しヒドロゲルを形成する樹脂である。ここで用いられるカルボキシレート基とはカルボキシル基またはカルボン酸塩基の事を言う。このような樹脂としては種々のものが知られており、例えば、デンプン-アクリロニトリルグラフト共重合体の加水分解物、デンプン-アクリル酸グラフト重合体の中和物、アクリル酸エステル-酢酸ビニル共重合体のケン化物、アクリロニトリル共重合体もしくはアクリルアミド共重合体の加水分解物、架橋ポリビニルアルコール変性物、自己架橋型ポリアクリル酸中和物、ポリアクリル酸塩架橋体、架橋イソブチレン-無水マレイン酸共重合体の中和物等を挙げることができ、これらに限定されるものではないが、中でもポリアクリル酸塩架橋体、架橋ポリビニルアルコール変性物からなる高吸水性樹脂が重要である。

【0007】 該ポリアクリル酸塩架橋体からなる高吸水性樹脂は通常、（メタ）アクリル酸及び（メタ）アクリ

ル酸水溶性塩の混合物からなるモノマーを重合することにより得られる。水溶性塩としては、ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩等が挙げられる。(メタ)アクリル酸及び(メタ)アクリル酸水溶性塩との混合割合はモル比で10/90~50/50の範囲から選択することが望ましい。この範囲から外れると、得られる高吸水性樹脂の吸収特性が低下するようになる。(メタ)アクリル酸及び(メタ)アクリル酸水溶性塩の混合物は、通常(メタ)アクリル酸を水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニアなどのアルカリで部分的に中和することより得られる。これらのモノマーと共に、他のビニルモノマー、例えば(メタ)アクリル酸エステル、不飽和スルホン酸またはその塩、(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリロニトリル、ビニルエステル、ビニルエーテルなどを少量併用することも出来る。

【0008】重合を実施するに当たっては、公知の任意の方法が採用でき、水溶液重合(静置重合)、乳化重合(逆相乳化重合)、懸濁重合(逆相懸濁重合)等がいずれも可能であるが、好ましくは、逆相懸濁重合、あるいは静置重合である。以下かかる重合方法について、更に具体的に説明する。逆相懸濁重合を行うに際しては、水に溶解しない有機溶剤中に(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸水溶性塩、望ましくは多官能性ビニルモノマー等の架橋剤を含む水溶液を分散させてラジカル重合開始剤の存在下で重合を行う。その際、公知の分散安定剤や界面活性剤を共存させて重合の安定性をはかることも可能である。有機溶剤としては、シクロヘキサン、シクロペンタン等の脂環式炭化水素、*n*-ペンタン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、リグロイン等の脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素が例示される。溶媒の融点、沸点、価格、工業的入手の容易さから判断すると*n*-ヘキサンやシクロヘキサンが最も実用的である。重合温度は50~90℃、重合時間は0.5~5時間が適当である。重合終了後は常法に従って、生成粒子を濾別し、洗浄、乾燥することにより高吸水性樹脂が得られる。

【0009】次に静置重合を実施するには、水、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸水溶性塩及びラジカル重合開始剤を均一に混合し、以後攪拌や混練を全く伴わない状態で重合を行い、得られる固形物を粉碎、乾燥するのである。工業的には上記の均一混合液をバケットコンベヤの中に入れたり、両端に堰を設けたベルト上に供給したり、チューブ内に供給したり、あるいは任意の形状を有する容器中に仕込んで40~100℃程度の温度で0.03~5時間混練した後、混合を受けない状態を保ちつつ重合を進行させる。所定の重合率に達した樹脂固形物をペレット程度の大きさあるいはそれ以下の粒径にまで裁断、粉碎し乾燥する、この一連の操作は連続的に行うのが望ましい。

【0010】前述したとき重合法を実施するにあつ

て、使用される重合開始剤としてはアゾビスイソブチロニトリルのようなアゾニトリル；*t*-ブチルパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド等のアルキルパーオキシド；ジ-*t*-ブチルパーオキシド等のジアルキルパーオキシド；アセチルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ステアロイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド等のアミルパーオキシド；*t*-ブチルパーオキシアセテート、*t*-ブチルパーオキシイソブチレート、*t*-ブチルパーオキシピバレート等のパーオキシエステル；メチルエチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド等のケトンパーオキシド、過酸化水素水、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、セリウム塩等が挙げられる。かかる開始剤の添加量は(メタ)アクリル酸及び(メタ)アクリル酸水溶性塩の総量に対して350~5000ppm程度が用いられる。

【0011】又、逆相懸濁重合時には、好ましくは界面活性剤を添加して系を安定に保つことが実用的であり、かかる活性剤としてはポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアシルエステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、オキシエチレンオキシプロピレンブロック共重合体、ショ糖脂肪酸エステル、高級アルコール硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩あるいはポリオキシエチレンサルフェート等のノニオン系界面活性剤、又はアニオン系界面活性剤が単独あるいは併用して用いられる。

【0012】更に吸水性能を高度に発揮させる為に、通常は重合時に水溶性の架橋剤が併用される。架橋剤は(メタ)アクリル酸及び(メタ)アクリル酸水溶性塩の総量に対して10~2000ppm、好ましくは、50~1000ppm用いられ、かかる例示としては、N, N'-メチンビス(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、(ポリ)エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、(ポリ)プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、グリセリントリ(メタ)アクリレート、グリセリン(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸多価金属塩、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリアリルアミン、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルホスフェート、グリシジル(メタ)アクリレート、エチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリントリ(ジ)グリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル等が挙げられる。

【0013】又、架橋ポリビニルアルコール変性物からなる高吸水性樹脂はマレイン酸モノエステルの含量が0.2~15モル%でかつケン化度が70~100モル%の酢酸ビニル-マレイン酸モノエステル共重合体ケン化物に含水状態で0.1~50Mradsの電子線又は放射線を照射する、または100℃以上で熱処理するこ

とにより得られる。

【0014】本発明においては、上記の如きカルボキシレート基を有する高吸水性樹脂の含水率が、3～50重量%であることが必須の条件である。含水率が3重量%未満では、架橋が効率に行われず、また50重量%を越えると、高吸水性樹脂が凝集を起こし、塊となって、均一な架橋を行うことが困難となる。好ましくは18～35重量%である。該含水率の高吸水性樹脂を得る方法としては、高吸水性樹脂に水を添加する方法あるいは高吸水性樹脂の製造時に含水させる方法等が挙げられ、高吸水性樹脂に水を添加する方法としては、高吸水性樹脂に出来るだけ均一に添加される方法であれば、特に制限されず、具体的には、噴霧やスチーミングで添加しても良いし、高吸水性樹脂を含む有機溶媒中に、水を分散させた有機溶媒を添加してもよい。又、高吸水性樹脂の製造時に含水させて、水を均一に含む高吸水性樹脂を得る方法として、好ましくは逆相懸濁重合で得られた水を含む高吸水性樹脂粉末を、共沸脱水で水を留去することにより、上記水分範囲に調整する方法がある。

【0015】本発明で高吸水性樹脂に添加して用いられるショ糖エステルとしては、ショ糖とステアリン酸、パルミチン酸、ラウリン酸、オレイン酸などの脂肪酸とのモノ、ジまたはトリエステルが挙げられ、具体的には、ショ糖ステアリン酸エステル、ショ糖パルミチン酸エステル、ショ糖ラウリン酸エステル等が用いられる。中でもHLB値が10以下の常温で固体のショ糖ステアリン酸エステルが好ましい。本発明で用いられるソルビタン脂肪酸エステルとしては、常温で固体のものが好ましく、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンセスキステアレート、ソルビタントリステアレートなどが挙げられる。中でもHLB値が6以下の常温で固体のソルビタンモノステアレートが好ましい。

【0016】上記のショ糖脂肪酸エステル、又はソルビタン脂肪酸エステルの添加量としては特に限定されないが、水を含まない高吸水性樹脂100重量部に対して0.001～10重量部であることが好ましく、より好ましくは、0.01～1重量部である。該エステルの使用量が0.001重量部未満では、添加効果に乏しく、高吸水性樹脂粉末が凝集を起こし、目的とする効果が得られない。10重量部を越えると添加量に見合った効果が得られないばかりか、吸水量・吸水速度が著しく低下するので好ましくない。

【0017】上記エステルはそれぞれ単独での使用は勿論、併用も可能であり、その場合の使用量も上記と同様である。本発明で使用する2個以上の官能基を有する架橋剤としては、本発明により改質される高吸水性樹脂中に存在するカルボキシレート基、好ましくはこれ以外に水酸基、スルホン基、アミノ基などと反応し得る2個以上の官能基を有する架橋剤であり、このようなもので

あれば特に限定されることなく使用することができる。前記架橋剤としては、例えばジグリシジルエーテル系化合物、ハロエポキシ系化合物、アルデヒド系化合物、イソシアネート系化合物などが挙げられる。これらのうちでは、例えば(ポリ)エチレングリコールジグリシジルエーテル、(ポリ)プロピレングリコールジグリシジルエーテル、(ポリ)グリセリンジグリシジルエーテルなどのジグリシジルエーテル系化合物が適しており、これらの中でも、エチレングリコールジグリシジルエーテルが高吸水性樹脂中のカルボキシレート基との反応性から最も適する。

【0018】前記ハロエポキシ系化合物の具体例としてはエピクロロヒドリン、エビプロモヒドリン、 α -メチルエポクロロヒドリンなど、アルデヒド系化合物としては、グルタルアルデヒド、グリオキザールなど、イソシアネート系化合物としては、2,4-トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートなどが挙げられる。架橋剤の使用量としては、高吸水性樹脂に対して0.001～1重量部であることが好ましく、より好ましくは0.005～0.1重量部である。架橋剤の使用量が0.001重量部未満では、添加効果が小さく、また1重量部を越える添加では、過度の架橋がなされ、吸水量が著しく低下してしまうので好ましくない。

【0019】本発明で使用する有機溶剤は、架橋反応に対し不活性で、界面活性剤存在下でカルボキシレート基と反応し得る官能基を2個以上有する架橋剤を溶解または分散しうるものであれば特に制限されない。具体的にはシクロヘキサン、 n -ヘキサンなどの飽和炭化水素、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコールなどの低級アルコール、アセトン、メチルエチルケトンなどのエーテル類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルなどのエチレングリコールモノエーテル類などが挙げられる。有機溶剤の使用量としては、高吸水性樹脂に十分混合できる量であれば良く、水を含まない高吸水性樹脂100重量部に対して20～2000重量部であることが好ましく、より好ましくは40～600重量部である。

【0020】次にかかる高吸水性樹脂を架橋処理する方法について具体的に説明する。まず含水率が3～50重量%に調整された高吸水性樹脂及び上記のエステルを有機溶媒中に均一に分散させるか、又は重合反応により得られた高吸水性樹脂を一部脱溶剤、脱水して上記含水率に調整して、有機溶剤中に分散させた状態で上記のエステルを均一に分散させる。これらの操作のときは必要に応じて30～130℃程度に加熱することも可能である。次に上記の架橋剤又は該架橋剤含有の有機溶剤液を添加し、均一に混合攪拌した後、有機溶剤を留去する。この時、架橋反応を抑制するため減圧、低温下で行う事が望ましく、その圧力は150～250torr、温度は20～50℃の範囲から好適に選択される。又架橋剤

を予め有機溶剤に溶解又は分散させた有機溶剤液を添加する場合、該溶剤中の架橋剤の含有量は水を含まない高吸水性樹脂100重量部に対して20～100重量部が好ましい。なお該有機溶剤液中の有機溶剤も前述の有機溶剤の使用量に含まれることは言うまでもない。

【0021】該有機溶剤の留去においては、有機溶剤の含有量を、水を含まない高吸水性樹脂100重量部に対して5重量部以下にすることが望ましい。留去後は架橋剤の種類により該に言えないが50～150℃、好ましくは70～100℃で30分～5時間程度熱処理を行うのである。その後必要に応じて105～150℃、0.5～5時間程度の乾燥処理を行い、本発明の高吸水性樹脂が得られるのである。かかる方法により得られた高吸水性樹脂は吸収時に「ママコ」を生成せず、しかも荷重下での吸水性能も優れたもので、紙おむつ、生理用ナプキン等の衛生用材、土壌の保水剤、種子コーティング剤、止水剤、増粘剤、結露防止剤、乾燥剤、調湿剤等に広く利用することが出来る。

【0022】

【作 用】本発明では、特定の水分量を含む高吸水性樹脂、特定の界面活性剤及び架橋剤を有機溶剤で混合後、該有機溶剤を留去して、加熱処理をしているので、荷重下での吸水力に優れ、「ママコ」の生成しない高吸水性樹脂を製造することが出来る。

【0023】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。尚、実施例中、「部」、「%」とあるのは、特に断りのない限り重量基準である。また高吸水性樹脂の評価は以下の要領で行った。

(荷重下での吸水力)枝管にコックを付けた50ml容量の枝付ビュレットと内径55mmφのガラスフィルター付ロートを内径6mmφのチューブで接続し、ガラスフィルター上面とビュレットの枝管中心位置が同一の高さになる様に並べて放置した。ビュレット中を人工尿で満たし、ビュレット上部をゴム栓で密栓した。ガラスフィルター付ロートのガラスフィルター上に不織布を介して、高吸水性樹脂0.25gを入れ、その上に底面の直径が54mmφの円筒状重量453gのおもりを置き、ガラスフィルター上の高吸水性樹脂に20g/cm²の荷重が加わる様にした。

【0024】一方該ガラスフィルター付ロートの先端にチューブ(6mmφ)を付け、該チューブの他端に50ml容量の枝付きビュレットをガラスフィルター上面とビュレットの枝管中心位置が同一高さになる様に垂直に置き、人工尿を入れた。この状態で60分放置し、高吸水性樹脂の吸水量(ml/g)を測定した。

(「ママコ」の有無)上記の荷重下での吸水力測定直後に、ガラスフィルター上の高吸水性樹脂の「ママコ」

(高吸水性樹脂粒子の膠着)の発生の有無を目視観察した。尚、上記評価に用いた人工尿は尿素20g、塩化ナ

トリウム8.2g、無水硫酸マグネシウム0.57g、無水塩化カルシウム0.64gをイオン交換水1000gに溶解して調製したものをを用いた。

【0025】実施例1

攪拌器、還流冷却器および窒素ガス導入管を付けた500mlセパラブルフラスコにアクリル酸40gを仕込んだ後、水53gに純度95%の水酸化ナトリウム17.9gを溶解した溶液を攪拌、冷却下に滴下して中和した。窒素バブリングを30分行い、系内の酸素を置換した。ついで、あらかじめ窒素バブリングを行った1%過硫酸アンモニウム水溶液0.4gと0.5%N,N'-メチレンビスアクリルアミド水溶液0.2gを添加し、十分混合を行った後、攪拌を停止した。フラスコを60℃の温水浴に浸し、無攪拌下で重合を開始させたところ、10分後に最高80℃に達した後、内温は60℃に戻った。更にこの温度で1時間保持してから室温まで冷却し重合を停止した。フラスコから内容物を取り出して小片に裁断し、105℃で2時間乾燥した後、粉碎機で粉碎しふるい分けて粒子径350～74μmの高吸水性樹脂粒子(A)を得た。この粒子(A)24gを双腕型ニーダー反応器に仕込み、攪拌下に水16gを手動型霧吹き機をもちいて噴霧して、含水率40重量%の高吸水性樹脂とした。更に、n-ヘキサン20gを加えた後、ソルビタンモノステアレート0.008gを加え、40℃で20分攪拌、混合して、含水高吸水性樹脂分散液を得た。

【0026】そこに架橋剤として、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル0.004gを添加して30分混合した。その後、攪拌しながら、減圧下に40℃に加熱してn-ヘキサンを留去した。その後、常圧に戻し70℃に加熱して、1時間架橋反応を行った。その後、開放状態で120℃で2時間加熱して、乾燥し、本発明の高吸水性樹脂を得た。

【0027】比較例1

実施例1において、噴霧添加する水量を0.74gとして、高吸水性樹脂の含水率を2重量%とした以外は、実施例1と同様にして、高吸水性樹脂を得た。

比較例2

実施例1において、噴霧添加する水量を36gとして、高吸水性樹脂の含水率を60重量%とした以外は、実施例1と同様にして、高吸水性樹脂を得た。

【0028】実施例2

実施例1において、架橋剤を二官能脂環式エポキシ化合物(ダイセル化学工業(株)製、商品名「セロキサイド2021」)に換えた以外は、実施例1と同様にして、高吸水性樹脂を得た。

比較例3

実施例1において、n-ヘキサンをを用いずに、架橋剤としてジエチレングリコールジグリシジルエーテル0.004gを水8g溶解して、噴霧しながら添加した以外

は、実施例1と同様にして、高吸水性樹脂を得た。

【0029】比較例4

攪拌器、還流冷却器および窒素ガス導入管を付けたセパラブルフラスコ（フラスコA）にシクロヘキサン800ml、保護コロイド剤として、シヨ糖脂肪酸エステル（第一工業製薬（株）製、商品名「DKエステルF-70」）0.78gとソルビタンモノステアレート0.78gを仕込み、窒素バブリングを行って、系内の溶存酸素を置換した。別のセパラブルフラスコ（フラスコB）に80%アクリル酸水溶液260gを仕込んだ後、28%の水酸化ナトリウム水溶液310gを、冷却下に徐々に滴下して中和した。ついで、5%N, N'-メチレンビスアクリルアミド水溶液8gと10%過硫酸アンモニウム水溶液4gを加え、攪拌しながら窒素バブリングを行い、溶存酸素を置換した。フラスコAを73℃に昇温した後、フラスコBの溶液を1.5時間かけて滴下した。重合時の攪拌器の回転数は、350rpmに設定した。その後、ジャケットを95℃に保ち、シクロヘキサンと水を共沸させ、水230mlを留去した。ここで、高吸水性樹脂100重量部に対して37.2重量部の水を含み（含水率27重量%）、シヨ糖脂肪酸エステル（第一工業製薬（株）製、商品名「DKエステルF-70」）とソルビタンモノステアレートの混合物0.006重量部とシクロヘキサン243重量部の混じった高吸水性樹脂256.5gを含む高吸水性樹脂のシクロヘキサン分散液（分散液B）を得た。この分散液Bを120℃で3時間加熱して、水およびシクロヘキサンを留去して、乾燥した高吸水性樹脂を得た。

10

* 【0030】実施例3

比較例4で得た分散液Bに対し、架橋剤として、二官能脂環式エポキシ化合物（ダイセル化学工業（株）製、商品名「セロキサイド2021」）0.0385gを添加し、充分攪拌した。その後減圧下、40℃に加熱してシクロヘキサンを留去した。常圧に戻した後、70℃で1時間加熱して架橋反応を行った後、更に120℃に昇温して、3時間保持して乾燥し、本発明の高吸水性樹脂を得た。

10 【0031】実施例4

実施例3で分散液Bを得る前の、高吸水性樹脂の含水率を20%に調整した以外は実施例3と同様にして本発明の高吸水性樹脂を得た。

【0032】比較例5

比較例4で得た分散液Bをシクロヘキサンで充分洗浄して、シヨ糖脂肪酸エステル（第一工業製薬（株）製、商品名「DKエステルF-70」）を加えずに調製した分散液B'に対し実施例3で加えた架橋剤（ダイセル化学工業（株）製、商品名「セロキサイド2021」）0.0385gとシヨ糖脂肪酸エステル（第一工業製薬（株）製、商品名「DKエステルF-70」）0.78gを混合してから分散液B'に添加したのちは、実施例5と同様にして本発明の高吸水性樹脂を得た。

上記実施例及び比較例で得られた高吸水性樹脂についての、荷重下での吸水力及び「ママコ」の有無の評価結果を表1に示す。

【0033】

【表1】

	含水率* 重量%	架橋剤**	荷重下での吸水力 (ml/g)	ママコの有無
実施例1	40	a	28	なし
実施例2	40	b	30	なし
実施例3	27	b	32	なし
実施例4	20	a	34	なし
比較例1	2	a	5	あり
比較例2	60	a	10	あり
比較例3	40	a	14	あり
比較例4	27	a	12	あり
比較例5	27	a	8	あり

* 界面活性剤、架橋剤を加える前の、高吸水性樹脂の含水率

** 架橋剤の略称は以下の通り

a : ジエチレングリコールグリシジルエーテル

b : 二官能脂環式エポキシ化合物（ダイセル化学工業（株）製、商品名「セロキサイド2021」）

【0034】

【発明の効果】本発明では、特定の水分量を含む高吸水性樹脂、界面活性剤及び架橋剤を有機溶剤で混合後、該※

※有機溶剤を留去して、加熱処理をしているので、荷重下での吸水力に優れ、「ママコ」の生成しない高吸水性樹脂を製造することが出来る。

【手続補正書】

【提出日】平成 7 年 12 月 25 日

【補正方法】変更

【手続補正 1】

【補正内容】

【補正対象書類名】明細書

【0033】

【補正対象項目名】0033

【表 1】

	含水率* 重量%	架橋剤**	荷重下での吸水力 (ml/g)	ママコの有無
実施例 1	40	a	28	なし
実施例 2	40	b	30	なし
実施例 3	27	b	32	なし
実施例 4	20	a	34	なし
比較例 1	2	a	5	あり
比較例 2	60	a	10	あり
比較例 3	40	a	14	あり
比較例 4	27	なし	12	あり
比較例 5	27	a	8	あり

* 界面活性剤、架橋剤を加える前の、高吸水性樹脂の含水率

** 架橋剤の略称は以下の通り

a : ジエチレングリコールグリシジルエーテル

b : 二官能脂環式エポキシ化合物 (ダイセル化学工業 (株) 製、商品名「セロキサイド 2021」)

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 08 L 101/14

L T B